

Über die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung.

Von dem w. M. J. Stefan.

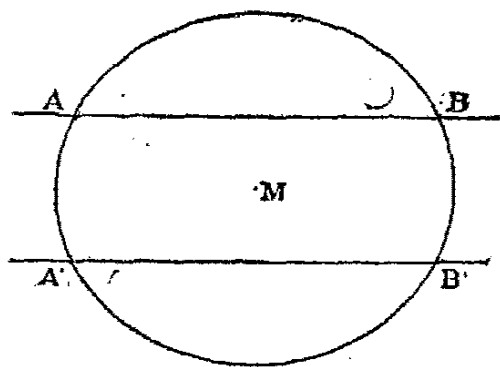
(Mit 1 Holzschnitte.)

Laplace hat die Theorie der Capillarität aus der Annahme entwickelt, dass zwischen den Theilchen einer Flüssigkeit Kräfte wirken, deren Grösse mit der Entfernung der Theilchen sehr rasch abnimmt, so dass man bei der Berechnung ihrer Wirkungen so verfahren kann, als hätten sie überhaupt nur innerhalb einer sehr kleinen Distanz von Null verschiedene Werthe. Diese sehr kleine Distanz wird auch der Radius der Wirkungssphäre eines Theilchens genannt.

Aus dieser Annahme folgt, dass die Anziehungen, welche ein Theilchen im Inneren der Flüssigkeit erfährt, sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Nur die Theilchen, welche sehr nahe der Oberfläche sich befinden, erfahren einen Zug nach einwärts, der von der Entfernung des Theilchens von der Oberfläche und von der Gestalt der letzteren abhängig ist.

Für den Fall einer ebenen Oberfläche wird ein Theilchen einen Zug nach einwärts erfahren, sobald seine Distanz von der Oberfläche kleiner ist, als der Radius der Wirkungssphäre. Stellt AB die Oberfläche der Flüssigkeit dar, $A'B'$ eine zu ihr parallele Ebene, M einen Punkt, der von diesen beiden Ebenen gleichweit absteht, MA den Radius der Wirkungssphäre, so halten sich im Punkte M die Anziehungen der Theilchen zwischen den Ebenen AB und $A'B'$ das Gleichgewicht, und es bleibt die Resultante der Anziehungen der im Kugelsegmente unterhalb $A'B'$ liegenden Theilchen als Zug nach abwärts, welchen M erfährt, übrig.

An diese aus allen elementaren Darstellungen der Theorie der Capillarität bekannte Betrachtung knüpfe ich nun eine zweite, welche sich auf die Wirkung der Flüssigkeit auf ein ausserhalb derselben befindliches Theilchen bezieht. Dieselbe Figur dient auch zur Darstellung dieses Falles, man braucht nur $A'B'$ als Oberfläche der Flüssigkeit zu nehmen. Es ist aus der Figur unmittelbar ersichtlich, dass bei derselben Distanz des Theilchens M von $A'B'$ dasselbe von den im Kugelsegmente unterhalb $A'B'$ liegenden Theilchen den gleichen Zug nach abwärts erfährt, als ein Theilchen, welches in gleicher Entfernung von der Oberfläche innerhalb der Flüssigkeit sich befindet.



Ein Theilchen, welches innerhalb der Flüssigkeit von der Oberfläche weiter entfernt ist, als der Radius der Wirkungssphäre beträgt, kann nach allen Seiten ohne Arbeitsleistung bewegt werden. Wird das Theilchen gegen die Oberfläche bewegt, so erfordert die Bewegung eine Arbeit, sobald die Distanz von der

Oberfläche kleiner wird, als der bezeichnete Radius.

Es ist eine bestimmte Arbeit nothwendig, um ein Theilchen aus dem Inneren der Flüssigkeit in die ebene Oberfläche derselben zu schaffen. Nach dem, was über die Anziehung der Flüssigkeit auf ein ausserhalb derselben liegendes Theilchen gesagt wurde, ist genau dieselbe Arbeit auch nothwendig, um ein Theilchen aus der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit bis ausserhalb der Wirkungssphäre derselben zu bringen. Durch diesen Satz ist die Beziehung, welche zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung besteht, in der einfachsten Weise dargelegt.

Den Vorgang der Verdampfung hat zuerst Clausius mit der Anschauung, dass die Wärme in Bewegungen der kleinsten Theile der Körper besteht, in Verbindung gebracht. „Betrachten wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molekül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung

mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolekülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.“¹

Die Oberfläche der Flüssigkeit soll eben und horizontal angenommen werden. Man kann dann sagen, alle jene Moleküle in der Oberfläche, deren verticale Componente der Geschwindigkeit eine gewisse Grösse übersteigt, werden die Flüssigkeit verlassen. Diese Grösse ist bestimmt durch die Bedingung, dass der ihr entsprechende Theil der lebendigen Kraft des Moleküls gleich ist der Arbeit, welche nothwendig ist, um dasselbe aus der Oberfläche der Flüssigkeit über die Wirkungssphäre derselben hinaus zu führen.

Ist der Raum über der Flüssigkeit ein begrenzter, so füllt sich derselbe mit Dampf. Hat dieser jene Dichte erlangt, bei welcher die Zahl der Moleküle, welche die Flüssigkeit in der Zeiteinheit verlassen, gleich ist der Zahl derjenigen, welche zu ihr zurückkehren, so ist der Beharrungszustand erreicht. Die Dichte des Dampfes ist dann die grösste Dichte, die er bei der vorhandenen Temperatur besitzen kann. Diese Dichte ist um so grösser, je kleiner die Arbeit ist, welche zur Entfernung eines Moleküls aus der Oberfläche genügt und je grösser die Zahl der Moleküle ist, deren verticale Geschwindigkeit die dieser Arbeit entsprechende Grösse übersteigt. Mit steigender Temperatur nimmt die bezeichnete Arbeit ab und zugleich die Zahl der Moleküle, welche grössere Geschwindigkeiten besitzen, zu. Aus beiden Gründen wächst die Dampfdichte mit steigender Temperatur.

Ist die Oberfläche der Flüssigkeit nicht eben, sondern concav, so lehrt eine der obigen analoge elementare Betrachtung, dass in einem Punkte innerhalb der Flüssigkeit der Zug nach einwärts kleiner ist, als bei ebener Oberfläche in gleicher Distanz von derselben. Für einen Punkt ausserhalb der Flüssigkeit stellt sich die Sache anders. Der Zug nach einwärts ist in demselben grösser, als bei ebener Oberfläche. Die zur Fortführung eines

¹ Clausius, Pogg. Ann. C. p. 361.

Moleküls aus der Oberfläche nothwendige Arbeit ist grösser bei concaver als bei ebener Oberfläche und damit hängt zusammen, dass die Dichte des gesättigten Dampfes über einer concaven Oberfläche geringer ist, als über einer ebenen. Auf dieses Verhalten hat schon W. Thomson aufmerksam gemacht, der zum Nachweis desselben auf einem ganz anderen, von jeder molekular-theoretischen Betrachtung unabhängigen Wege gelangt ist. Dass die Dichte des gesättigten Dampfes über einer convexen Oberfläche grösser ist, als über einer ebenen, lässt sich auf dieselbe Weise leicht darlegen.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist vorausgesetzt worden, dass die Dichte der Flüssigkeit im Inneren derselben wie auch in unmittelbarer Nähe der Oberfläche überall dieselbe ist und ferner noch, dass der Zug, welcher von dem Dampfe oder Gase ober der Flüssigkeit auf ein Theilchen ausgeübt wird, gegen jenen, der von der tropfbaren Flüssigkeit ausgeht, vernachlässigt werden kann. Unter diesen Voraussetzungen erhält die Arbeit, welche erforderlich ist um die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche derselben zu schaffen, noch eine andere einfache Bedeutung.

Die Grundgleichung der Hydrostatik kann man in die Form

$$dp = \rho S ds \quad 1)$$

bringen. dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds , ρ die Dichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung von ds wirkende Kraft.

Bezieht man die Gleichung 1) auf eine endliche Strecke zwischen zwei Punkten M_1 und M_2 , in welchen der Druck die Werthe p_1 und p_2 hat, so verwandelt sich dieselbe unter der Voraussetzung, dass ρ constant ist, in

$$p_2 - p_1 = \rho A \quad 2)$$

und bedeutet A die Arbeit, welche die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte bei der Überführung der Masseneinheit aus dem Punkte M_1 in den Punkt M_2 leisten.

Liegt M_1 in der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit, M_2 im Inneren derselben, so ist, wenn von äusseren Kräften abgesehen wird, A die Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die

Masseneinheit aus der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit versetzt wird, oder auch die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, wenn die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche gebracht wird.

In der oben skizzirten Theorie der Verdampfung ist vorausgesetzt worden, dass die Moleküle des Dampfes von jenen der Flüssigkeit in keiner Weise verschieden sind. Unter dieser Voraussetzung ist die Verdampfungswärme der Arbeit A äquivalent und sie kann zur Bestimmung des Druckes p_2 im Inneren der Flüssigkeit benützt werden. Derselbe ist um ρA grösser, als der Druck p_1 an der Oberfläche.

Die Verdampfungswärme des Äthyläthers beträgt bei 0° C. 86 Calorien. Die Umwandlung dieser Zahl in mechanisches Mass erfolgt durch Multiplication derselben mit dem mechanischen Äquivalente der Wärme $= 42400 \text{ (Gr. Cm.)}$. Wählt man den Druck einer Atmosphäre auf ein Quadratcentimeter als Kräfteinheit, so ist diese Zahl durch 1033 zu dividiren. Die Zahl der Calorien wird also durch Multiplication mit 41 auf dieses specielle mechanische Mass gebracht. Die Verdampfungswärme des Äthers ist nach diesem Masse $= 3526$. Wenn die Dichte des Äthers $\rho = 0.73$ gesetzt wird, so erhält man $\rho A = 2574$, d. h. der Druck im Inneren der Flüssigkeit ist um 2574 Atmosphären grösser, als der, welcher von aussen gegen ihre Oberfläche ausgeübt wird und den sie auch selbst nach aussen hin ausübt.

Dieser grosse Werth, welcher für den durch die molekularen Kräfte in einer Flüssigkeit bedingten inneren Druck sich ergibt, ist um so auffallender, wenn man beachtet, dass die Grösse ρA auch die auf die Einheit der Fläche reducirte Anziehung bedeutet, welche zwei an einander liegende Theile der Flüssigkeit im Inneren derselben auf einander ausüben. Diese Anziehung ist von derselben Grössenordnung, wie die Zugkräfte, welche zum Zerreißen fester Körper erforderlich sind. Das Resultat ist allerdings unter der Voraussetzung gewonnen, dass die Arbeit der Verdampfung lediglich in der Trennung der Moleküle und nicht auch in Veränderungen derselben besteht. Es können aber die Moleküle der Flüssigkeit Aggregate von Dampfmolekülen sein. Die zur Versetzung eines Moleküls der Flüssigkeit in die Oberfläche nöthige Arbeit ist dann kleiner, als die zur Verdampfung dieses

Moleküls erforderliche, denn in letzterer ist auch noch die Arbeit der Zertheilung des zusammengesetzten in einfache Moleküle enthalten. In diesem Falle ist der für ρA berechnete Werth zu gross. Es führen aber auch andere Betrachtungen, wenn nicht zu gleichen doch ebenfalls zu sehr hohen Werthen des inneren Druckes. So findet Van der Waals aus den Werthen des Druckes und Volumens und der Temperatur des Äthers im kritischen Zustande für den inneren Druck in demselben bei 0° den Werth von 1400 Atmosphären.

Wenn der Druck in der Flüssigkeit von der Oberfläche nach einwärts rasch zu einem sehr grossen Werthe ansteigt, dann wird eine andere der gemachten Annahme unzulässig, nämlich die Annahme, dass die Dichte der Flüssigkeit bis an ihre Oberfläche constant bleibt. Wenn die Wirkungssphäre der Molekularkraft, wie in der Theorie der Capillarität vorausgesetzt wird, eine sehr grosse Anzahl von Molekülen umfasst, so muss man vielmehr annehmen, dass die Dichte der Flüssigkeit von ihrem grossen Werthe im Inneren in continuirlicher Weise bis zu dem kleinen Werthe abnimmt, welchen sie in dem über der Flüssigkeit befindlichen Dampfe besitzt. Die vorausgehenden Betrachtungen haben dann keine Berechtigung mehr und es entsteht die Frage, ob auch unter der Annahme einer continuirlichen Dichtenänderung für den molekularen Druck im Inneren der Flüssigkeiten Werthe von derselben bedeutenden Grösse sich ergeben.

Die Gleichung 1) lässt sich auch auf diesen Fall anwenden und sie führt zu einer der Formel 2) analogen, wenn das Gesetz gegeben ist, welches die Dichte der Flüssigkeit als Function des Druckes bestimmt. Um gleich einen besonderen Fall zu haben, will ich annehmen, dass für die Flüssigkeit so wie für den über ihr befindlichen Dampf zwischen dem inneren Drucke p und dem specifischen Volumen die Gleichung

$$p(v - b) = C \quad 3)$$

besteht. Von b und C soll vorausgesetzt werden, dass sie von p und v unabhängig sind. Es schliesst dies die Voraussetzung in sich, dass die Moleküle der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind.

In der Gleichung 1) kann man ρ durch den reciproken Werth von v ersetzen und schreiben:

$$vdp = Sds \quad 4)$$

Integrirt man diese Gleichung über eine endliche Strecke, so bedeutet das Integral von Sds die Arbeit, welche die Kräfte in der Flüssigkeit leisten, wenn die Masseneinheit vom Anfangs- zum Endpunkte dieser Strecke transportirt wird. Diese Arbeit ist dem Integrale von vdp äquivalent.

Nimmt man den Werth von v aus 3), so wird:

$$vdp = \frac{Cdp}{p} + bdp$$

und das Integral von vdp zwischen zwei Punkten M_1 und M_2 , in denen p und v die Werthe p_1, v_1 und p_2, v_2 haben,

$$= C \log \frac{p_2}{p_1} + b(p_2 - p_1)$$

Der zugehörige Werth des Integrals von Sds soll mit $2B$ bezeichnet werden. Es ist dann:

$$2B = C \log \frac{p_2}{p_1} + b(p_2 - p_1) \quad 5)$$

oder wenn man b mit Hilfe der Gleichung 3) eliminirt:

$$2B = C \log \frac{p_2}{p_1} + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad 6)$$

Der Punkt M_1 soll im Dampfraume, der Punkt M_2 im Inneren der Flüssigkeit liegen. p_1 bedeutet den inneren Druck des gesättigten Dampfes, welcher bei kleiner Dichte des Dampfes mit dem äusseren Drucke gleich angenommen werden kann.

Das specifische Volumen des Dampfes v_1 ist im Vergleich zu b sehr gross, man kann $p_1 v_1$ unmittelbar durch C ersetzen. Nimmt man ferner an, dass B die Verdampfungswärme der Flüssigkeit bedeutet, so sind alle Grössen, in der Gleichung (6) gegeben bis auf p_2 , welches aus derselben bestimmt werden kann.

Für Äther ist bei der Temperatur 0° die Grösse $C = 302$, wenn der Druck einer Atmosphäre als Einheit angenommen und

zugleich vorausgesetzt wird, dass das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac für den Ätherdampf bei dieser Temperatur Anwendung finden darf. Ferner ist:

$$p_1 = 0.241, v_2 = 1.37, B = 3526.$$

Für p_2 erhält man einen noch grösseren Werth als früher, nämlich 3270 Atmosphären.

Gelingt es den inneren Druck einer Flüssigkeit auf eine andere Weise zu bestimmen, so kann die Gleichung 6) zur Berechnung von B verwendet werden. B ist dann der mechanische Werth der Aggregation der Flüssigkeit für die Masseneinheit derselben.

Differenzirt man die Gleichung 3) unter der Voraussetzung, dass C nur von der Temperatur abhängig ist und letztere constant bleibt, so folgt:

$$\left(dp + \frac{dp}{dv} dv\right)(v - b) + p dv = 0 \quad 7)$$

Darin soll dp eine willkürliche Änderung des äusseren auf der Flüssigkeit lastenden Druckes, dv die zugehörige Änderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit bedeuten. $\frac{dp}{dv} dv$ ist dann die durch diese Volumsänderung bedingte Änderung des molekularen Druckes. Setzt man

$$\beta = - \frac{dv}{v dp}$$

so ist β der Compressionscoefficient der Flüssigkeit. Nach Einführung dieses Coefficienten und nach Elimination von $v - b$ verwandelt sich die Gleichung 7) in

$$\left(p^2 + C \frac{dp}{dv}\right) \beta v = C$$

In erster Annäherung kann man p mit dem inneren Druck selbst identificiren und $C \frac{dp}{dv}$ gegen p^2 vernachlässigen, es bleibt dann zur Bestimmung von p die Gleichung

$$p^2 \beta v = C$$

Für Äther ist nach Amagat bei 0° der Coefficient $\beta = 110 \cdot 10^{-6}$. Man erhält somit $p = 1415$ Atmosphären. Aus der Formel 6) folgt dann $B = 2129$. Dividirt man diese Zahl durch 41, so gibt der Quotient 52 den mechanischen Werth der Aggregation in Calorien. Dieser Werth ist, wie erwartet werden muss, kleiner als die Verdampfungswärme des Äthers $= 86$.

Macht man mit Van der Waals die Annahme, dass p dem Quadrate des specifischen Volumens verkehrt proportional ist, so kann man das Glied $C \frac{dp}{dv}$ auch noch in Rechnung ziehen. Man erhält dann $p = 1800$ Atmosphären, $B = 59$ Calorien.

Für Schwefelkohlenstoff findet man auf dieselbe Weise

$$p = 2728, B = 57, \text{ für Wasser } p = 6578 \text{ und } B = 275.$$

Zur Berechnung der Erscheinungen der Capillarität ist es nicht nothwendig, über die Natur der Molekularkräfte ganz bestimmte Voraussetzungen zu machen, es genügt schon die einfache Feststellung, dass jede Vergrößerung oder Verminderung der Oberfläche einer Flüssigkeit einen Aufwand oder Gewinn von mechanischer Arbeit bedinge. Die bisher ausgeführten Messungen ergaben das Resultat, dass eine bloße Veränderung der Gestalt der Oberfläche keinen Arbeitsaufwand erfordert, sondern ein solcher nur bei einer Veränderung der Grösse der Oberfläche auftritt und dieser Veränderung proportional ist. Daraus muss man schliessen, dass der Radius der Wirkungssphäre für die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit eine sehr kleine Grösse gegen die bei den Beobachtungen vorkommenden Krümmungsradien der Oberfläche ist. Trotz der Kleinheit dieses Radius sind aber die von einem Molekül ausgeübten Kräfte, welche Laplace bei seinen Rechnungen annimmt, doch fernwirkende Kräfte, deren Wirkung sich über eine sehr grosse Zahl von Molekülen erstreckt.

Man kann aber auch annehmen, dass solche anziehende Kräfte nur zwischen den unmittelbar an einander liegenden, oder sich berührenden Molekülen ausgeübt werden, ähnlich wie es bezüglich der Affinitätskräfte angenommen wird, welche die Atome zu einem Molekül vereinigen. Man kann dann sagen, dass im Inneren der Flüssigkeit jedes Molekül an eine

gewisse Anzahl von Nachbarmolekülen gebunden ist. Ein Molekül in der Oberfläche ist an weniger Nachbarn gebunden, im Mittel nur an halb so viele als ein Molekül im Inneren. Wird ein Molekül aus dem Inneren in die Oberfläche transportirt, so wird dabei die Hälfte der bestehenden Bindungen zu lösen und die der Lösung dieser Bindungen entsprechende Arbeit zu leisten sein. Dieselbe Anzahl von Bindungen ist aber auch zu lösen, dieselbe mechanische Arbeit ist zu leisten, wenn ein Molekül aus der Oberfläche der Flüssigkeit herausgezogen werden soll. Es ergibt sich also auch aus dieser Anschauung dieselbe Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung, welche im Eingange dieser Abhandlung dargestellt worden ist.

Von dieser Annahme ausgehend, kann man auch zu einer Formel gelangen, welche die Grösse des mittleren Durchmessers eines Moleküls zu berechnen gestattet.

Aus den capillaren Eigenschaften einer Flüssigkeit kann man den Betrag von mechanischer Arbeit ableiten, welche nothwendig ist, um die freie Oberfläche der Flüssigkeit um ein Quadratcentimeter zu vergrössern. Wird diese Vergrösserung der Oberfläche mit Hilfe der berechneten Arbeit ausgeführt, so tritt gleichzeitig eine Abkühlung der Flüssigkeit ein, worauf zuerst W. Thomson aufmerksam gemacht hat. Zur Erhaltung der ursprünglichen Temperatur ist also noch die Zufuhr einer Wärmemenge erforderlich. Diese stellt zusammen mit der mechanischen Arbeit den Aufwand an Energie dar, welche nothwendig ist, um die Anzahl Moleküle, welche auf ein Quadratcentimeter der Oberfläche entfallen, aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche zu schaffen. Diesen Aufwand an Energie kann man nun auch demjenigen gleichsetzen, welcher genügt, um jene Menge der Flüssigkeit, welche dieselbe Anzahl von Molekülen enthält, in Dampf zu verwandeln. Man kann diesen Satz auch so aussprechen: Die Vergrösserung der Oberfläche der Flüssigkeit um den Querschnitt eines Moleküls erfordert denselben Aufwand an Energie, als die Verdampfung eines Moleküls. Man gelangt so zu einem Ausdrücke für den Quotienten aus dem Volumen und dem Querschnitte eines Moleküls. Für Äther findet man diesen Quotienten $= 21 \cdot 10^{-9}$ Ctm.

In der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung¹ habe ich den Durchmesser eines Moleküls des Ätherdampfes $= 89 \cdot 10^{-9}$ Ctm. angegeben. Zur Berechnung desselben wurden der aus den Verdampfungsversuchen abgeleitete Diffusionscoefficient und die Formel benützt, welche ich in der dynamischen Theorie der Diffusion² für diesen Coefficienten unter der Voraussetzung abgeleitet habe, dass die Moleküle der diffundirenden Gase wie elastische Kugeln betrachtet werden dürfen.

Die Arbeit, welche zur Herstellung einer sehr dünnen flüssigen Lamelle erforderlich ist, wurde zuerst von W. Thomson mit der Verdampfungswärme zu dem Zwecke in Vergleich gebracht, um eine Vorstellung von der Grösse eines Moleküls zu gewinnen.

¹ Sitzungsber., LXVIII, 2. Abth. 1873.

² Sitzungsber., LXV, 2. Abth. 1872.
